UEBER DIE EINWIRKUNG VON NATRIUMMALONSÄUREÄTHYLESTER AUF CYANURCHLORID.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

LUDEWIGS-UNIVERSITÄT GIESSEN

EINGEREICHT

VON

WILHELM KOLB

AUS ALSFELD.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1894.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

In der Arbeit P. Klason's[1]: „Ueber das Radical Cyanur" findet sich eine Angabe des Autors, dass es nicht gelungen sei, Cyanuralkyle mittelst Cyanurchlorid und Zinkalkyl darzustellen. Auch Versuche, Cyanurchlorid und Jodalkyle auf Natrium einwirken zu lassen, führten zu keinem bemerkenswerthen Resultate.

Nach privater Mittheilung von Hrn. Dr. Finger ist es demselben bei gleichzeitig mit P. Klason ausgeführten ähnlichen Versuchen ebenfalls nicht gelungen, Cyanuralkyle zu erhalten; jedoch wurden hierbei Beobachtungen gemacht, welche späterhin verfolgt werden sollen.

Hr. Dr. Finger veranlasste mich, mit Hülfe einer Malonsäuresynthese zu versuchen, ob Cyanurtrimethyl zu erhalten sei. Die leichte Verseifbarkeit des Malonsäurediäthylesters legte den Gedanken nahe, dass es möglich wäre, mittelst der Einwirkung des Mononatriummalonsäurediäthylesters auf Cyanurchlorid Produkte zu bekommen, die zur Darstellung des Cyanurtrimethyls verwerthbar wären.

Je nach den angewandten Gewichtsverhältnissen von Cyanurchlorid und Natriummalonsäureäthylester konnten Cyanurtrimalonsäurediäthylester, Monochlorcyanurdimalonsäurediäthylester und Dichlorcyanurmonomalonsäurediäthylester entstehen:

$$(CN)_3\begin{cases} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases};\quad (CN)_3\begin{cases} Cl \\ CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases};\quad (CN)_3\begin{cases} Cl \\ Cl \\ CH(COOC_2H_5)_2 \end{cases}$$

Die Verseifung des erstgenannten Esters mit Kalilauge würde zur Cyanurtrimalonsäure, die der beiden anderen zu den Oxycyanurmalonsäuren führen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 35, (1887) 82.

*

Die Verseifung mit Salzsäure ergäbe Cyanur-, resp. Oxy- und Dioxycyanuressigsäure, und eine weitere Abspaltung von Kohlensäure könnte Cyanurtrimethyl, resp. Oxycyanurdimethyl liefern.

Die Bildung des di- und trisubstituirten Cyanurchlorids konnte nun experimentell trotz der unter den verschiedensten Verhältnissen angestellten Versuche nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Sie entstanden meiner Ansicht nach immer zusammen. Bei einer mit Schwefelkohlenstoff versuchten Trennung wurde in geringer Menge in der Schwefelkohlenstofflösung einmal ein Körper erhalten, dessen Zusammensetzung der Analyse zufolge annähernd dem disubstituirten Cyanurchlorid entsprach; jedoch konnte eine weitere Bestätigung seiner Constitution nicht erhalten werden, da ich fast jedes Mal andere Erscheinungen und Bildungen beim Zusammenbringen der Ausgangsmaterialien im Verhältniss von einem Molekül Cyanurchlorid zu drei Molekülen Mononatriummalonsäurediäthylester fand. Nur das monosubstituirte Cyanurchlorid fand sich, wenn auch meist schon in Dioxycyanurmalonsäurediäthylester zersetzt, bei allen angestellten Versuchen.

Es ist nicht unwesentlich, einige Versuche anzugeben, die ich ausführte, um zu dem trisubstituirten Cyanurchlorid zu gelangen.

Zuerst wurde folgendes Verfahren angewandt:

Der Mononatriummalonsäureäthylester wurde zuerst dargestellt und auf drei Atome Chlor berechnet mit Cyanurchlorid in Aetherlösung auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler zur Reaction gebracht. Nach einigen Stunden zeigte die neutrale Reaction der Flüssigkeit das Ende der Umsetzung an. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde das gebildete Kochsalz mit kaltem Wasser aufgenommen, der Rückstand in Alkohol gelöst und mehrmals zur Reinigung aus diesem umkrystallisirt. Die in Nadeln krystallisirende Substanz zeigte sich in der Masse oft seideglänzend und, wenn sie ganz getrocknet mit einem Glasstab zerrieben wurde, elektrisch. Der Schmelzpunkt derselben war 190°. Vor dieser Temperatur färbte sich der Körper grünlichgelb, theilweise auch braun.

Die Berlinerblaureaction erwies den Stickstoffgehalt, während die Flammenreaction mittelst Kupferoxyd keine grüne Färbung ergab, die auf Anwesenheit von Chlor schliessen liess.

Trotzdem die Analysen des Körpers keine übereinstimmenden Resultate zeigten, deuteten sie auf das trisubstituirte Produkt hin. Eine Molekulargewichtsbestimmung gab den Werth 548,8, für $C_{24}N_3H_{33}O_{12}$ berechnet 555.

Vermuthlich wirkte hier das bei dieser Darstellungsweise des Natriummalonsäureäthylesters aus metallischem Natrium und Malonsäurediäthylester in Aetherlösung unzersetzt bleibende Natrium, das nie ganz zu entfernen war, zerstörend auf das gebildete Produkt ein.

Ebenso wenig gelang es, auf folgende Art das trisubstituirte Cyanurchlorid zu gewinnen.

Natriumäthylat, in 10procent. alkoholischer Lösung mit dem Malonsäureäthylester zusammengebracht, wurde sofort mit Cyanurchlorid in ätherischer Lösung versetzt und auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Nach dem Abfiltriren wurde der Rückstand, meist aus Kochsalz bestehend, wie bei vorheriger Darstellungsweise weiter behandelt. Ein besseres Analysenresultat wurde auch hier nicht erzielt, und deshalb bei den weiteren Versuchen Cyanurchlorid und Mononatriummalonsäurediäthylester nur im einfachen Gewichtsverhältniss ihrer Moleküle zur Darstellung des monosubstituirten Cyanurchlorids zusammengebracht. Die Reaction trat unter Erwärmen sofort ein. Nach längerem Umschütteln wurde der alkoholhaltige Aether abfiltrirt und zum Abdunsten stehen gelassen. Dabei machte sich die Entwicklung von Salzsäure bemerkbar, und oft in dem Augenblick, wo fast aller Aether verdunstet war, und die feuchte Luft an den Rückstand gelangen konnte, trat eine Zersetzung unter Bildung von Salzsäuredämpfen ein. Es musste sich also ein Chlorid vorher gebildet haben, das ich mich vergebens bemühte, unzersetzt zu erhalten. Der Rückstand war

Dioxycyanurmalonsäureäthylester.

Aus kochendem Wasser mehrmals zur Reinigung umkrystallisirt, zeigte er den constanten Schmelzp. 181°. Er krystallisirte in weissen, glänzenden Nädelchen und löste sich leicht in Alkohol und Aether; unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff.

Die wässrige Lösung reagirte sauer, wie auch das Verhalten gegen Ammoniak und Alkalien auf sauere Eigenschaften

hindeutete. Der Ester löste sich sehr leicht in Ammoniak, Natronlauge und kohlensaurem Natrium und fiel mit Essigsäure wieder aus.

Analyse:

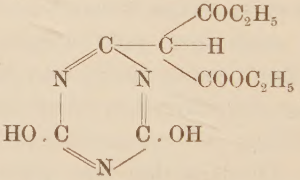
1. 0,1281 Grm. Substanz gaben 0,2072 Grm. CO_2 u. 0,0630 Grm. H_2O.
2. 0,0863 Grm. Substanz gaben 0,1401 Grm. CO_2 u. 0,0402 Grm. H_2O.
   0,1481 Grm. Substanz gaben bei 13° und 751,5 Mm. Dr. 20 Cm.^{3} N.

	Berechnet für $C_{10}N_3H_{13}O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	44,28	44,11	44,27 %
H	4,8	5,4	5,14 „
N	15,5	—	15,75 „.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Lösungsmittel: Eisessig (Constante = 39).

Berechnet für $C_{10}N_3H_{13}O_6$:	Gefunden:
271	278,6 u. 280,4.

Auf Grund dieser Analysen ist folgende Constitutionsformel anzunehmen:



Das Silbersalz. — Die Estersäure wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und mit der zur Bildung des drei Atome Silber enthaltenden Silbersalzes quantitativ nöthigen Menge Silbernitrat versetzt. Der weisse, krystallinische Niederschlag schwärzte sich sehr leicht am Licht. Er wurde sofort nach dem Fällen abfiltrirt und bei Lichtabschluss mit Alkohol und Aether über dem Filter gleich getrocknet.

Analyse:

0,2303 Grm. Substanz gaben 0,1253 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}N_3H_{10}Ag_3O_6$:
Ag	54,4	54,6 %.

Hatte man Ammoniak nur bis zur Neutralisation zugegeben, so bildete sich ein Silbersalz, bei welchem wahrscheinlich nur das Wasserstoffatom an der Malonsäuregruppe durch Silber ersetzt war, während bei jenem auch die Wasserstoffatome der beiden Hydroxylgruppen gegen Silber ausgetauscht waren. Das

einfach substituirte Silbersalz, ebenfalls weiss krystallinisch, schwärzte sich erst bei längerer Einwirkung des Tageslichtes.

Analyse des bei 140° getrockneten Silbersalzes:

0,0744 Grm. Substanz gaben 0,0211 Grm Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}N_3H_{12}AgO_6$:
Ag	28,4	28,5 %.

Der Beweis, ob in der That das Wasserstoffatom der Malonsäuregruppe durch Silber ersetzt ist, könnte durch die Darstellung des Methylderivats mittelst Jodmethyl und Vergleich des erhaltenen Produktes mit dem aus Cyanurchlorid und Natriummethylmalonsäureäthylester dargestellten erbracht werden. Letztere Synthese ist vor der Hand nicht gelungen und bleibt vorbehalten.

Der monomethylirte Ester. — Das einfach substituirte Silbersalz wurde staubfein gepulvert, in wasserfreiem Aether mit Jodmethyl versetzt und nach tüchtigem Umschütteln bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler längere Zeit sich selbst überlassen. Die charakteristische Jodsilberfärbung trat bald ein. Die Ausbeute des Esters war nach Verlauf einer Stunde gering und schien mit der Länge der Zeit des Stehenlassens zuzunehmen.

Das Jodsilber wurde abfiltrirt, und das Filtrat abgedunstet. Es blieb eine weisse, krystallinische Masse zurück, die aus Aether und Alkohol in Nädelchen auskrystallisirte; diese zeigten keinen genauen Schmelzpunkt. Im Roth'schen Apparat färbten sie sich gegen 148° gelb und schmolzen zwischen 168° und 171°.

Der Ester löste sich leicht in Ammoniak und fiel mit Salzsäure wieder aus. Beim gelinden Erwärmen mit Natriumcarbonat entwickelte sich Kohlensäure; er hatte somit saure Eigenschaften, die für die Annahme sprechen könnten, dass die eingeführte Methylgruppe die Hydroxylgruppen des Cyanursäurerests unberührt gelassen hätte.

Analyse:

1. 0,2004 Grm. Substanz gaben 0,3380 Grm. CO_2 u. 0,0970 Grm. H_2O.
   0,0542 Grm. Substanz gaben bei 15° u. 746 Mm. 7,2 Cm.³ N.
2. 0,0544 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm. CO_2 u. 0,0273 Grm. H_2O
   0,0460 Grm. Substanz gaben bei 17° u. 752 Mm. 6 Cm.³ N.

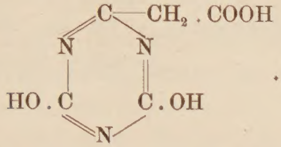
	Berechnet für $C_{11}N_3H_{15}O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,32	46,08	46,14 %
H	5,3	5,4	5,57 „
N	14,74	15,2	14,98 „.

Dioxycyanurmalonsäure.

Die Verseifung des Dioxycyanurmalonsäurediäthylesters durch Erwärmen mit wässriger Kalilauge auf dem Wasserbade scheint nicht glatt zu verlaufen. Zwar wurde die Abspaltung von Alkohol durch die Jodoformreaction nachgewiesen; die freie Säure konnte jedoch bis jetzt nicht erhalten werden. Auch mit alkoholischer Kalilauge wurde versucht, die Säure auf folgende Weise zu bekommen. Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Das Kaliumsalz des Esters fiel aus und löste sich beim Erwärmen wieder auf. Nach ungefähr sechsstündigem Kochen auf dem Wasserbade krystallisirten beim Erkalten des Alkohols kleine, weisse Nadeln aus, die abfiltrirt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das aus diesen durch Fällen mit salpetersaurem Silber dargestellte Silbersalz ergab bei der Analyse den Silbergehalt des durch Silber einfach substituirten Dioxycyanurmalonsäurediäthylesters. Es hatte somit keine Verseifung stattgefunden.

Der Ester wurde deshalb zur Erzielung einer kräftigeren Einwirkung mit wässriger Kalilauge im Ueberschuss auf freiem Feuer nicht ganz bis zum Kochen der Lösung längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure neutralisirt, und die Lösung mit essigsaurer Kupferlösung versetzt. Es entstand kein bemerkenswerther Niederschlag, wie auch mit Chlorcalcium und Chlorbaryum ein solcher nicht erhalten worden war. Leitete man nun Schwefelwasserstoff ein, so fiel Kupfersulfid aus, welches abfiltrirt wurde, während das Filtrat mit Aether im Scheidetrichter geschüttelt und getrennt wurde. Beim Abdunsten des Aethers blieb ein weisser Rückstand, der in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten theils in dünnen Täfelchen, theils in Nädelchen ausfiel und den Schmelzp. 118° zeigte. Ob hier abgespaltete Malonsäure vorlag, konnte wegen Mangels an Material vor der Hand nicht entschieden werden.

Dioxycyanuressigsäure:



Der Dioxycyanurmalonsäurediäthylester wurde mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre langsam auf 130° erhitzt und 3—4 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen der Röhre entwichen Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl. Nach geringem Eindampfen des Röhreninhalts schieden sich beim Erkalten weisse, nadelförmige Krystalle aus. Sie lösten sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem und in concentrirter Salzsäure, gar nicht in Chloroform.

Die wässrige Lösung reagirte stark sauer. Der Körper löste sich unter Kohlensäureentwicklung in Natriumcarbonat, ebenso leicht in Ammoniak.

Hatte man ganz reinen Dioxycyanurmalonsäurediäthylester zur Verseifung verwandt, so war das auskrystallisirende Produkt derselben analysenrein; andernfalls genügte zur Reinigung eine einmalige Umkrystallisirung aus concentrirter Salzsäure.

Bei 180° fing der Körper an, sich zu zersetzen und wurde bei höherer Temperatur schwarz, ohne zu schmelzen.

Analyse:

0,1125 Grm. Substanz gaben bei 16° und 746 Mm. 24,5 Cm.³ N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5N_3H_5O_4$:
N	24,82	24,56 %.

Das Silbersalz. — Die Säure wurde durch Ammoniak neutralisirt und mit der auf drei einzuführende Atome Silber berechneten Menge Silbernitrat tropfenweise unter beständigem Umrühren in der Kälte versetzt. Das Silbersalz fiel als weisser, krystallinischer Niederschlag aus; es wurde mit Wasser decantirt und dann über Chlorcalcium getrocknet. Es ist wenig lichtempfindlich und enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 140° vollständig verliert.

Krystallwasserbestimmung des exsiccatortrocknen Salzes:

0,1515 Grm. Substanz verloren bei 140° 0,0055 Grm. H_2O.

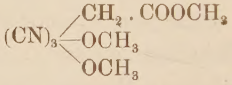
	Gefunden:	Berechnet für 1 Mol. H_2O:
H_2O	3,63	3,5 %.

Analyse des bei 140° getrockneten Silbersalzes.
0,1536 Grm. Substanz gaben 0,1000 Grm. Silber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5N_3H_2Ag_3O_4$:
Ag	65,1	65,7 %.

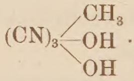
Dioxycyanurmethyl.

Man sollte erwarten, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Dioxycyanuressigsäure ein Ester von der Formel:



entstehen würde.

Die Untersuchungen des nach folgendem Verfahren erhaltenen Produktes ergaben auf Grund der Analysen jedoch den Körper:



Die Abspaltung der Methylgruppen an den beiden Hydroxylen dürfte durch entstandenen Jodwasserstoff bewirkt worden sein, während eine leicht mögliche Abscheidung von Jod zersetzend auf die Essigsäuregruppe des Silbersalzes eingewirkt haben könnte.

K. Birnbaum[1]) hatte schon analoge Zersetzungen des Silberacetats durch Jod unter Abspaltung von Kohlensäure beobachtet und beschrieben.

Es folgen hier, vorbehaltlich weiterer Untersuchungen, die vorläufig bei der nachstehenden Darstellungsweise gemachten Beobachtungen und die Analysen:

Das fein gepulverte Silbersalz der Dioxycyanuressigsäure wurde mit etwas mehr als der auf drei Atome Silber berechneten Menge Jodmethyl in Methylalkohol auf dem Wasserbade unter dem Rückflusskühler einige Stunden lang gekocht. Der Alkohol wurde von dem gebildeten Jodsilber abfiltrirt und verdunstet. Es blieb eine weisslich-gelbe, oft braune

[1]) Ann. Chem. 152, 111.

Masse zurück, die sich in Alkohol und Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol schwerer, in Chloroform und Aether fast unlöslich zeigte.

Sie löste sich ferner in Ammoniak und entwickelte mit Natriumcarbonat Kohlensäure, hatte auch auf Lackmus geprüft die Eigenschaften einer Säure.

In der eben ausreichenden Menge Alkohol gelöst, fiel bei Zugabe von Aether eine weisse, krystallinische Masse aus, die analysenrein war.

Der sehr leichte Körper enthielt 1 Mol. Wasser, das er zwischen 100° und 110° verlor. Bei 110° fing er an, etwas zu sublimiren, schmolz jedoch nicht, sondern fing bei 200° an, sich unter Schwarzwerden zu zersetzen.

Die Substanz schien im offenen Rohre mit Sauerstoff sehr schwer verbrennlich zu sein. Es genügte jedoch, den Körper mit Kupferoxyd zu mischen, um eine vollständige Verbrennung zu erzielen. Eine Kohlenstoffbestimmung, die ich auf nassem Wege mittelst Chromsäure (nach Messinger) zur Sicherstellung ausführte, hatte dieselbe Menge Kohlenstoff geliefert.

Krystallwasserbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz:

0,0862 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0110 Grm. H_2O.

	Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O	12,4	12,7 %.

Analyse:

1. Nach Messinger: 0,2076 Grm. Substanz gaben 0,2520 Grm. CO_2.
2. 0,0176 Grm. Substanz gaben 0,0213 Grm. CO_2 u. 0,0082 Grm. H_2O.
   0,0207 Grm. Substanz gaben bei 12° u. 746 Mm. 5,2 Cm.³ N.

	Berechnet für $C_4N_3H_7O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	33,1	33,11	33,01 %
H	4,8	—	5,17 „
N	28,96	—	29,21 „.

Das Silbersalz. — Dioxycyanurmethyl wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, und die berechnete Menge Silbernitrat tropfenweise unter ständigem Umrühren in der Kälte zugefügt. Es fiel das sehr lichtempfindliche Silbersalz krystallinisch aus. Nach dem Decantiren getrocknet, zeigte es sich beim Erhitzen im Röhrchen wasserhaltig.

Krystallwasserbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz:

0,1018 Grm. Substanz verloren bei 160° 0,0122 Grm. H_2O.

	Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O	11,67	11,98 %.

Analyse des bei 160° getrockneten Salzes:

0,1022 Grm. Substanz gaben 0,0643 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_4N_3H_3Ag_2O_2$:	Gefunden:
Ag	63,2	62,91 %.

Für das Entgegenkommen, das ich während Durchführung vorstehender Arbeit seitens der Herren Prof. Dr. Naumann und Dr. Finger stets in allen Beziehungen gefunden habe, sage ich besten Dank.

Giessen, Universitätslaboratorium von Prof. Naumann.

VITA.

Ich, Wilhelm Kolb aus Alsfeld, bin geboren am 15. März 1866 in Alsfeld. Von meinem sechsten Lebensjahre ab besuchte ich die Grossh. Realschule daselbst. Mit dem Berechtigungszeugniss zum einjährigen freiwilligen Militärdienst trat ich im Jahre 1884 an das Grossh. Realgymnasium zu Giessen über, welches ich im Frühjahr 1887 nach bestandener Reifeprüfung verliess, um zunächst meiner Dienstpflicht zu genügen.

Nach Beendigung derselben studirte ich Chemie an der technischen Hochschule zu Darmstadt und vom Jahre 1891 ab an der Landesuniversität Giessen. Ich besuchte die Vorlesungen, bezw. Uebungen der Herren Professoren Beckmann, Himstedt, Lellmann, Naumann und Streng.

Giessen, im December 1893.

Wilhelm Kolb.